

SÉRIE A, n° 322

N° D'ORDRE :

346

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Melle Y. de SCHUTTENBACH

Préparatrice à l'École Normale Supérieure de Sèvres.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS
 β ARYL-ACRYLIQUES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Avril 1936 devant la Commission d'examen

M. J. PERRIN..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS. } *Examineurs.*

M. G. DUPONT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936



SÉRIE A, n° 322

N° D'ORDRE :

346

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(MENTION SCIENCES)

PAR

Melle Y. de SCHUTTENBACH

Préparatrice à l'École Normale Supérieure de Sèvres.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS
 β ARYL-ACRYLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Avril 1936 devant la Commission d'examen

M. J. PERRIN..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS. *Examineurs.*

M. G. DUPONT.....

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120. BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires



H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
		VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique.
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
H. ABRAHAM.....	T Physique.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	E. ESCLANGON....	T Astronomie.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles FABRY....	T Enseignement de Physique.	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	P. JOB.....	Chimie générale.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	PRENANT.....	Zoologie.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	PÉRES.....	Mécanique des fluides.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	CROZE.....	Recherches physiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MES PARENTS

A MA SŒUR



A mon cher Maître
Madame RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma gratitude
et de mon affectueux attachement.*

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES COMPOSÉS β ARYL-ACRYLIQUES

Par Mlle Y. de SCHUTTENBACH
Préparatrice à l'Ecole Normale Supérieure de Sèvres.

INTRODUCTION

Le présent travail apporte une contribution à l'étude de la variation des propriétés chimiques et spectrales de composés organiques suivant la nature des radicaux qui se trouvent dans le voisinage de leurs groupes fonctionnels.

Les propriétés d'un groupement fonctionnel dépendent non seulement des atomes qui le forment et de leur mode d'enchaînement, mais aussi des atomes ou groupes d'atomes auxquels il se trouve lié.

Si les formules de structure par lesquelles on représente ordinairement les composés organiques mettent en évidence la présence des groupements fonctionnels, elles sont impuissantes à exprimer cette action mutuelle.

En sorte que si l'on considère une substance possédant des fonctions liées directement, comme, par exemple, la fonction éthylénique et la fonction acide dans une molécule telle que :



les groupes Ar, $\text{CH} = \text{CH}$, CO^2H dans cette molécule ont des propriétés différentes de celles qu'ils possèdent lorsqu'ils sont engagés séparément dans un carbure saturé ; de plus la

modification de l'un quelconque d'entre eux dans la molécule où ils sont simultanément présents entraîne la modification des propriétés de tous les autres.

C'est ainsi que suivant la nature de Ar, les propriétés de la liaison éthylénique et de la fonction carboxyle doivent se montrer différentes.

On peut encore modifier le caractère fonctionnel de la liaison éthylénique dans un tel composé en remplaçant soit l'un, soit l'autre des atomes d'hydrogène par des groupements alcoylés ou arylés.

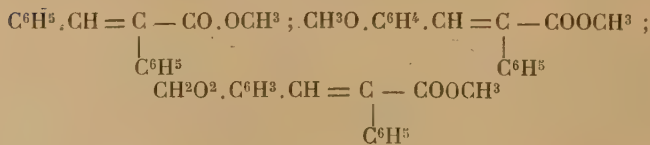
Le changement dans le caractère fonctionnel de ces composés pourra être mis en évidence par des méthodes chimiques soit en effectuant des mesures de vitesse de réaction : vitesses d'éthérification dans le cas des acides, vitesses d'hydrolyse dans le cas des éthers-sels, des nitriles — soit encore en comparant le comportement chimique de ces substances vis-à-vis de certains réactifs.

A des différences dans les propriétés chimiques correspondent nécessairement des différences dans les propriétés optiques de ces composés et en particulier dans leurs spectres d'absorption.

Mes recherches ont eu pour objet l'étude des variations de quelques propriétés chimiques et de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des acides, éthers-sels, nitriles β aryl-acryliques quand on introduit certains radicaux soit en α soit en β par rapport à la fonction acide, éther ou nitrile.

Je me suis attachée à l'étude des dérivés α phényl β aryl-acryliques et j'ai étudié l'influence de la nature des substitutions dans le noyau fixé en β .

J'ai ainsi comparé les propriétés des composés suivants :



des acides et nitriles correspondants, au point de vue vitesses de réaction et spectres dans l'U. V. moyen.

Mme Ramart et M. Trivedi ⁽¹⁾ avaient déjà comparé les spectres d'absorption et les vitesses de réaction des acides, éthers, nitriles, amides cinnamiques et méthylcinnamiques. Ils avaient constaté que les propriétés spectrales et les caractères fonctionnels de ces composés sont modifiés par la présence, sur les atomes de carbone α et β , du groupe méthyle qui pourtant est par lui-même transparent dans l'ultra-violet moyen et de faible réactivité chimique.

Il était à prévoir que la présence du groupe phényle en α modifierait de façon plus notable les caractères chimiques et l'absorption des dérivés cinnamiques. En effet, alors que M. Trivedi a pu suivre par exemple, l'éthérification à 100°, en l'absence de catalyseur, des acides cinnamiques α ou β et $\alpha\beta$ méthylés, j'ai constaté que l'acide α phénylcinnamique dans les mêmes conditions de température et de concentration ne s'éthérifie pas sensiblement après plusieurs heures de chauffage.

J'ai mesuré également la vitesse de saponification des éthers-sels et j'ai constaté que la nature du radical aryle situé en β la modifie de façon sensible.

L'influence retardatrice de ce radical dans les éthers α phényle β arylacryliques s'accroît quand on passe du phényle au pipéronyle et du pipéronyle à l'anisyle. Ce résultat paraît général car, d'après les constantes de vitesses de saponification mesurées par Kindler ⁽²⁾ les éthers des acides cinnamique, 3-4 méthylène dioxycinnamique, *p*. méthoxycinnamique d'une part, hydrocinnamique, 3-4 méthylène dioxhydrocinnamique, *p*. méthoxyhydrocinnamique d'autre part, se classent dans le même ordre.

(1) MME RAMART et M. TRIVEDI, *C. R. Ac. Sc.*, 195 (1932), p. 783 ; *Bull. Soc. Chim.* [4], 51 (1932), p. 1538 et 53 (1933), p. 178.

(2) KINDLER, *Ann. Chem.*, 450 (1926), p. 13 et 452 (1927), p. 99.

J'ai mesuré l'absorption dans l'ultra-violet moyen, des éthers, acides, nitriles α phényl β arylacryliques.

J'ai constaté que pour ces trois séries de composés, l'absorption se déplace vers le visible quand on passe des dérivés β phénylacryliques aux dérivés β anisylacryliques et de ces derniers aux dérivés β pipéronylacryliques.

J'ai constaté de plus, dans chaque série, des différences d'absorption entre l'acide et l'éther-sel ou entre l'acide et le nitrile indiquant que les échantillons étudiés n'avaient pas la même configuration spatiale, cette différence dans l'absorption correspondant à celle que représentent la plupart des isomères cis-trans.

Enfin j'ai fait réagir quelques organomagnésiens sur le β méthylcinnamate d'éthyle et sur le nitrile α phénylcinnamique.

D'après les travaux de Kohler (1) on sait qu'un organomagnésien en présence d'un éther-sel non saturé peut réagir soit sur la fonction éther-sel seule, soit uniquement sur la double liaison, soit encore à la fois sur la double liaison et sur la fonction éther-sel mais en s'arrêtant au stade cétone saturée.

En ce qui concerne le β méthylcinnamate d'éthyle, la fonction éther-sel réagit seule vis-à-vis de l'iodure de méthylmagnésium et on obtient l'alcool tertiaire non saturé qui se déshydrate en donnant un carbure diéthylénique. Dans le cas du bromure de phényl-magnésium pris en excès, on obtient la cétone saturée.

Sur le nitrile α phényl-cinnamique, j'ai fait agir le chlorure de benzyl-magnésium. D'après les résultats de Kohler (2), l'action des magnésiens sur les nitriles non saturés substitués en α est différente suivant que le dérivé magnésien est aliphatique ou aromatique. Comme on pou-

(1) KOHLER, *Am. Chem. Journ.*, 33 (1905) pp. 21 et 153.

(2) KOHLER *Am. Chem. Journ.*, 35 (1906), p. 386.

vait le prévoir, l'action du chlorure de benzyl-magnésium est analogue à celle d'un dérivé aliphatique : la fonction éthylénique réagit seule et on obtient le nitrile saturé correspondant ; celui-ci pouvant prendre deux formes diastéréoisomères, le produit obtenu est un mélange de ces deux formes.

Ce sont là des résultats analogues à ceux trouvés par Kohler mais dans le cas des dérivés substitués en β , les réactions se font avec un rendement moindre.

*
* *

L'exposé du présent travail comportera les trois chapitres suivants :

I. — Vitesses de réaction.

II. — Mesures d'absorption.

III. — Action des dérivés organo-magnésiens sur les éthers et nitriles non saturés.

*
* *

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne sous la direction de Mme Ramart-Lucas, Professeur. Qu'elle me permette de lui exprimer ici ma très vive reconnaissance et mon profond attachement.

CHAPITRE PREMIER

VITESSES DE SAPONIFICATION ET D'ÉTHÉRIFICATION

Les vitesses d'éthérification ou de saponification sont grandement modifiées lorsqu'on passe d'un acide ou d'un éther-sel saturé aux composés α non saturés. Pour des composés non saturés ces mêmes vitesses dépendent de la nature des atomes ou des radicaux fixés sur les carbones unis par une liaison éthylénique.

Saponification. — Les vitesses de saponification, sous l'action d'une solution hydroalcoolique de soude, d'un grand nombre d'éthers-sels ont été mesurées par Kindler ⁽¹⁾ en 1926 et 1927 et il a donné les constantes de saponification relatives à la température de 30° et à la concentration $\frac{N}{40}$.

Cette constante pour l'éther cinnamique par exemple est environ 3 fois plus faible que pour l'éther hydrocinnamique. L'influence retardatrice de la double liaison augmente lorsque le radical phényle en β est remplacé par un radical anisyle, pipéronyle, tolyle ; elle s'atténue lorsque le noyau benzénique est substitué par du chlore ou par le groupement NO².

Les constantes de vitesse déterminées par Kindler pour le β phénylacrylate d'éthyle, le β anisylacrylate d'éthyle et le pipéronylacrylate d'éthyle sont respectivement :

$$\begin{array}{l} 0,106 \\ 0,0444 \\ 0,0614 \end{array} \quad t. = 30^{\circ}$$

(1) KINDLER, *loc. cit.*

J'ai comparé les vitesses de saponification des éthers méthylliques des acides α phényl β phényl, α phényl β anisyl, α phényl β pipéronylacryliques.

J'ai dû opérer à une température supérieure à 30° par suite du peu de solubilité de ces éthers (le dernier surtout est extrêmement peu soluble dans l'alcool à la température ordinaire); les constantes que j'ai obtenues ne peuvent donc se comparer à celles déterminées par Kindler mais elles se classent dans le même ordre :

α phényl β phénylacrylate de méthyle 0,113 $t = 45-47^\circ$

α phényl β anisylacrylate de méthyle 0,076

α phényl β pipéronylacrylate de méthyle 0,080

Deux autres séries d'expériences effectuées à 56°-57° ont confirmé ce résultat, le dérivé phénylé se saponifie plus rapidement que les deux autres et le ralentissement s'accroît dans l'ordre suivant : β phényl, β pipéronyl, β anisyl.

Ethérification. — Les vitesses d'éthérification des acides acryliques substitués ont été étudiées par Sudborough ⁽¹⁾ et ses collaborateurs. Les mesures ont été faites en présence de catalyseur (HCl) à une température de 15°. Les résultats obtenus par ces auteurs sont les suivants : un acide acrylique est beaucoup moins vite éthérifié que l'acide saturé correspondant, les dérivés α sont en général moins vite éthérifiés que les isomères β .

R. Trivedi ⁽²⁾ a comparé les vitesses d'éthérification d'acides alcoylcinnamiques, ils se classent dans l'ordre suivant par vitesses décroissantes : Acides hydrocynnamique $\rightarrow$ cinnamique $\rightarrow$ β méthyl-cinnamique $\rightarrow$ α méthylcinnamique $\rightarrow$ $\alpha\beta$ diméthylcinnamique. Ce qui généralise les conclusions de Sudborough relatives aux dérivés halogénés cinnamiques.

J'ai fait varier le groupement aromatique substitué en β et

⁽¹⁾ SUDBOROUGH et LLOYD, *J. Chem. Soc.*, London, 73, (1898), 81; SUDBOROUGH et ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 87 (1905), 1846; SUDBOROUGH et THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 91 (1907), 1033; SUDBOROUGH et GITTERS, *J. Chem. Soc.*, 95 (1909), 315.

⁽²⁾ MME RAMART et TRIVEDI, *loc. cit.*

j'ai cherché à comparer les vitesses d'éthérification des acides α phényl β phényl, α phényl β anisyl, α phényl β pipéronyl acryliques.

J'ai pu constater que l'effet retardateur du radical phényle en α est tel que la vitesse d'éthérification de ces acides devient pratiquement nulle en l'absence de catalyseur même après un chauffage de plusieurs heures à 100°.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

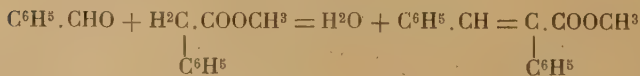
1° *Préparation des éthers-sels.* — J'ai préparé en vue d'étudier leurs vitesses de saponification et leurs spectres d'absorption, les éthers-sels suivants : α phényl β phénylacrylate de méthyle, α phényl β anisylacrylate de méthyle, α phényl β pipéronylacrylate de méthyle.

Les deux derniers de ces éthers ne sont pas signalés, à ma connaissance, dans la littérature chimique.

Je les ai préparés tous les trois par la méthode que Reyckler ⁽¹⁾ a utilisée pour préparer les mêmes éthers non substitués en α . C'est la méthode de Claisen légèrement modifiée. On condense l'aldéhyde et l'acétate d'éthyle par le sodium métallique.

J'ai essayé de réaliser la même réaction en remplaçant l'acétate d'éthyle par le phénylacétate de méthyle. J'ai choisi l'éther méthylique de préférence à l'éther éthylique pour avoir un produit cristallisant plus aisément.

Préparation de l' α phényl β phénylacrylate de méthyle
 $C^{16}H^{14}O^2$ par condensation de l'aldéhyde benzoïque et du phénylacétate de méthyle.



(1) REYCKLER, *Bull. Soc. Ch.* [3], 17 (1897), 510.

On condense par du sodium finement granulé (un atome-gramme par molécule) et on opère avec un excès de phénylacétate de méthyle (3 molécules d'éther-sel pour une d'aldéhyde).

Le mode opératoire est le suivant : on réduit le sodium en grains aussi fins que possible ; pour cela le sodium est fondu dans un ballon sous une couche de toluène sec ; on chauffe au bain de sable jusqu'à ébullition du toluène : on retire alors le ballon, on le bouche et on agite énergiquement jusqu'à solidification du sodium.

Après refroidissement, on décante le toluène et on verse sur le sodium le phénylacétate de méthyle fraîchement distillé. Le ballon étant entouré d'un mélange réfrigérant, on fait tomber goutte à goutte l'aldéhyde fraîchement distillé. J'ai opéré sur $1/3$ de molécule soit : 35 g. aldéhyde benzoïque ; 150 g. phénylacétate de méthyle ; 8 g. sodium.

La réaction qui se déclanche avec violence ne tarde pas à se calmer ; le mélange prend une teinte brune foncée.

On abandonne le tout pendant 24 heures, puis on traite le produit de la réaction par de l'acide acétique (1 molécule) et de l'eau. Le sodium qui pouvait subsister ayant été complètement détruit, on additionne de carbonate de soude jusqu'à retour à une réaction franchement alcaline de façon que les acides provenant d'une saponification partielle soient à l'état de sels de soude dans la solution aqueuse.

On épuise à l'éther ; la solution étherée est lavée à l'eau, séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, le résidu est distillé sous pression réduite ; on obtient trois fractions : 1° une fraction de tête peu importante ayant l'odeur du toluène ; 2° une fraction distillant à 110° - 130° avec palier à 110° - 120° sous 25 à 30 millimètres, c'est du phénylacétate de méthyle récupéré ; 3° une fraction passant à 210° - 225° avec palier à 210° - 220° sous 25-30 millimètres. Cette fraction est un peu colorée, elle se prend en masse par refroidissement. Il reste une quantité importante de résines.

Par recristallisation dans l'alcool de la 3^e fraction, on obtient des cristaux blancs fondant à 76°, c'est l' α phénylcinnamate de méthyle, préparé par Cabella (1) par éthérification de l'acide. Le rendement en produit recristallisé n'est que de 30 o/o environ.

Dans la solution alcaline aqueuse on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès, il se forme un précipité huileux qu'on extrait à l'éther. Cette solution, après évaporation de l'éther, laisse un résidu dont on ne peut extraire, par distillation, que de l'acide phénylacétique (146° sous 15 mm.) les produits plus condensés ne résinifiant.

Ayant observé que le sodium réagit énergiquement sur le phénylacétate de méthyle seul, avant toute introduction d'aldéhyde, j'ai pensé que la résinification qui en résulte est probablement la raison du rendement médiocre de la préparation; j'ai alors cherché à l'améliorer en modifiant légèrement le mode opératoire. Au lieu de verser la totalité du phénylacétate de méthyle sur le sodium, j'ai fait tomber peu à peu le mélange de l'éther-sel et de l'aldéhyde sur le sodium recouvert de toluène.

La réaction ne s'amorce qu'à la température ordinaire; dans le mélange réfrigérant elle se ralentit et finit par s'arrêter. La coloration jaune qui apparaît au début ne tarde pas à devenir très foncée. Pour ne pas laisser la plus grande partie du sodium inaltérée, on a terminé en tiédissant au bain-marie quelques minutes, une réaction vive s'est déclarée alors et tout le sodium a disparu. On termine comme précédemment.

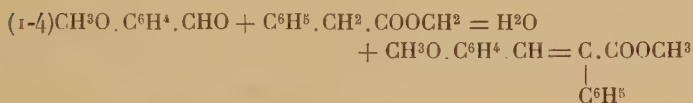
La réaction ayant été faite sur 1/3 de molécule d'aldéhyde benzoïque, la solution éthérée laisse un résidu de 200 grammes qui a donné par distillation les fractions suivantes: 1° du toluène; 2° 55 g. de phénylacétate récupéré (passant à 118°-122° sous 19 à 20 mm.); 3° 40 g. d'une huile colorée qui

(1) CABELLA, *Gazz. chim. ital.*, 14 (1884), 115.

se prend en masse par refroidissement et qui distille entre 202 et 240° avec palier à 206-209° sous 20 mm.

On en extrait par cristallisation dans l'alcool 27 g. d' α phénylcinnamate de méthyle pur, soit un rendement de 34 o/o. L'amélioration du rendement n'est donc pas très sensible.

Préparation de l' α phényl β anisylacrylate de méthyle $C^{17}H^{16}O^3$ par condensation de l'aldéhyde anisique et du phénylacétate de méthyle.



On a opéré dans les mêmes conditions que précédemment; le produit de condensation distille à 250° sous 25 mm.; il se prend en masse par refroidissement; on en extrait par cristallisation dans l'alcool un composé (rendement : 30 o/o) dont le point de fusion est 90-91°, c'est l' α phényl β anisylacrylate de méthyle.

Analyse. — Subst. 0,1558; CO^2 , 0,433; H^2O , 0,0865. Trouvé o/o : C, 75,8; H, 6,21. Calculé pour $C^{17}H^{16}O^3$: C, 76,12; H, 6,01.

Préparation de l' α phényl β pipéronylacrylate de méthyle $C^{17}H^{14}O^4$ par condensation du pipéronal et du phénylacétate de méthyle.



La réaction est conduite comme les précédentes. L' α phényl β pipéronylacrylate d'éthyle obtenu avec un rendement de 20 o/o fond à 106-107°, il est très peu soluble dans l'alcool.

Analyse. — Subst. 0,1642 ; CO₂, 0,4344 ; H₂O, 0,0778. Trouvé o/o : C, 72,15 ; H, 5,32. Calculé pour C¹⁷H¹⁴O⁴ : C, 72,34 ; H, 4 90.

2^o *Vitesses de saponification.* — Dans une première série de mesures j'ai utilisé la technique indiquée par Kindler : je vais la rappeler ici.

On fait une solution hydroalcoolique de soude en dissolvant du sodium dans de l'alcool légèrement aqueux de façon à avoir, par exemple, une solution un peu plus faible que

$$\frac{N}{40}$$

On détermine exactement le titre et on dissout dans un volume donné de cette solution, soit 250 cm³ le poids équivalent de l'éther-sel de façon à réaliser une solution équimoléculaire de soude et d'éther-sel.

On suit la réaction en faisant à des intervalles de temps déterminés, des prélèvements de 20 cm³ qu'on verse dans 20 cm³ d'acide sulfurique $\frac{N}{40}$; la saponification est arrêtée et on dose l'excès d'acide au moyen d'une solution aqueuse de soude de concentration environ $\frac{N}{40}$ en présence de phtaléine.

Si n est le nombre de centimètres cubes de solution aqueuse de soude nécessaire pour achever la neutralisation on voit que n va aller en croissant à mesure que la saponification se poursuit, la quantité de soude libre dans le mélange réactionnel diminuant progressivement. La solution alcoolique de soude étant un peu plus faible que $\frac{N}{40}$ la valeur initiale de n n'est pas nulle ; pour en tenir compte, on ajoute à 20 cm³ d'acide sulfurique $\frac{N}{40}$ 20 cm³ de la solution alcoolique de soude et on achève la neutralisation par la solution aqueuse de soude, soit n_0 le nombre de centimètres

cubes employés. On pourra donc représenter la fraction de molécule saponifiée par le nombre proportionnel :

$$x = n - n_0.$$

Pour avoir un nombre proportionnel à la concentration initiale en éther-sel, on dosera 20 cm³ de la solution d'acide sulfurique $\frac{N}{40}$ par la solution aqueuse de soude ; soit n' le nombre obtenu, a est proportionnel à $n' - n_0$.

La réaction de saponification :



étant bimoléculaire, on applique pour le calcul de la constante de vitesse la formule $K = \frac{1}{t.a} \frac{x}{a-x}$ dans laquelle le temps t est exprimé en minutes, a en molarité, les termes du rapport des concentrations $\frac{x}{a-x}$ sont remplacés par les nombres proportionnels $n - n_0$ et $n' - n_0 - (n - n_0) = n' - n$.

$$K = \frac{1}{ta} \cdot \frac{n - n_0}{n' - n}.$$

Les résultats que j'ai obtenus sont représentés dans les tableaux ci-dessous.

J'ai opéré cette saponification à la température de 45-47° ; les prises ont été de 25 cm³.

α phényl β phénylacrylate de méthyle.

25 cm³ solution SO^4H^2 $\frac{N}{40}$ correspondant à 26 cm³ solution aqueuse de soude : $n' = 26$; $n_0 = 10,8$; $a = 26 - 10,8 = 15,2$.

$$a \text{ en molarité} = \frac{1}{40} \cdot \frac{15,2}{26} = 0,01461.$$

t	n	$x = n - n_0$	$a - x = n' - n$	K
0	10,8			
118	13,4	2,6	12,6	0,115
190	14,45	3,65	11,55	0,113
267	15,45	4,65	10,55	0,112
348	16,35	5,55	9,65	0,113
			moyenne : 0,113	

α phényl β anisylacrylate de méthyle.

$$n' = 26 \quad n_0 = 8,5 \quad a = 26 - 8,5 = 17,5$$

$$a \text{ en molarité} = \frac{1}{40} \cdot \frac{17,5}{26} = 0,01682.$$

t	n	$x = n - n_0$	$a - x = n' - n$	K
0	8,5			
160	11,7	3,2	14,3	0,083
228	12,55	4,05	13,45	0,078
306	13,3	4,08	12,7	0,073
386	14,1	5,6	11,9	0,072
			moyenne : 0,076	

α phényl β bipéronyl de méthyle.

$$n' = 26 \quad n_0 = 10,2 \quad a = 26 - 10,2 = 15,8$$

$$a \text{ en molarité} = \frac{1}{40} \cdot \frac{15,8}{26} = 0,01519.$$

t	n	$x = n - n_0$	$a - x = n' - n$	K
0	10,3			
125	12,4	2,2	13,6	0,085
189	13,2	3	12,8	0,081
268	14,05	3,85	11,95	0,079
348	14,85	4,65	11,15	0,078
			moyenne : 0,080	

Les éthers-sels considérés, étant relativement peu solubles dans l'alcool, j'avais été amenée à prendre pour origine du

temps, non le moment où se fait le mélange, mais celui où la solution était homogène et le premier dosage me donnait n_0 ; d'autre part, pour la même raison, j'opérais à une température assez élevée d'où résultaient des causes d'erreur au moment des prises. J'ai donc cherché à contrôler les résultats obtenus au point de vue de la comparaison des vitesses en faisant de nouvelles séries de mesures par la méthode suivante :

On pèse $\frac{1}{400}$ de molécule d'éther-sel, on le dissout dans de l'alcool éthylique à 96° dans une fiole de 100 cm³, on ajoute 5 cm³ de soude alcoolique demi-normale et on complète à 100. On a donc une solution équimoléculaire d'éther-sel et de soude $\frac{N}{40}$.

On répartit cette solution par fraction de 10 cm³ dans des tubes à essais bouchés; on place ces tubes dans le thermostat.

Pour faire une mesure, on sort un des tubes, on le plonge dans l'eau froide pour le ramener à la température ordinaire, température à laquelle la saponification est pratiquement nulle pendant la durée du dosage. On dose avec de l'acide sulfurique $\frac{N}{40}$ en présence de phénolphthaléine.

La température du thermostat était de 56-57°.

Je représente les résultats de deux séries de mesures par les tableaux ci-dessous et les figures (1) et (2).

Première série de mesures (56-57°) (Fig. 1).

α phényl β phénylacrylate de méthyle (courbe 1).

Temps en minutes	$\text{SO}^*\text{H}^2 \frac{N}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,5	15
30	7,4	26
90	6,1	39
215	4,3	57
283	3,9	61
373	3,6	64

α phényl β anysylacrylate de méthyle (courbe 3).

Temps en minutes	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,45	15,5
30	8,25	17,5
90	7	30
215	5,6	44
283	5,3	47
373	5	50

α phényl β pipéronylacrylate de méthyle (courbe 2).

Temps en minutes	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,4	16
30	7,85	21,5
90	6,7	33
215	5,3	47
283	4,6	54
373	4,5	55

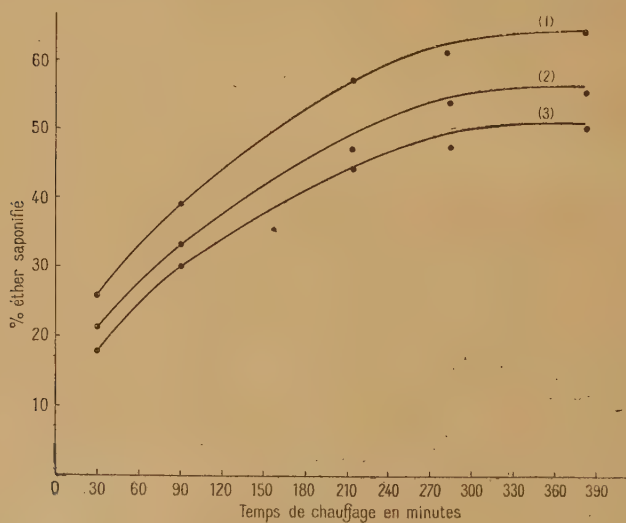


Fig. 1.

Deuxième série de mesures (56-57°) (Fig. 2).

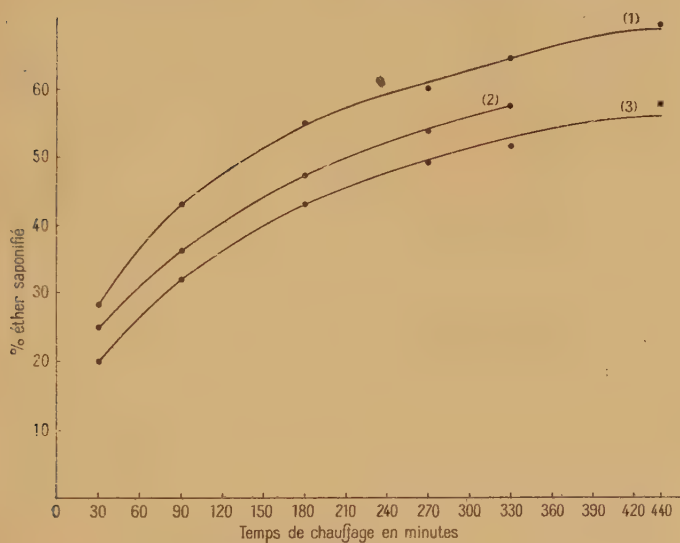


Fig. 2.

α phényl β phénylacrylate de méthyle (courbe 1).

Temps en minutes	$\text{SO}^3\text{H}^2 \frac{\text{N}}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,8	12
30	7,2	28
90	5,7	43
180	4,5	55
270	3,95	60,5
330	3,6	64
440	3,1	69

α phényl β anysylacrylate de méthyle (courbe 3).

Temps en minutes	$\text{SO}^3\text{H}^2 \frac{\text{N}}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,9	11
30	8	20
90	6,8	32
180	5,7	43
270	5,1	49
330	4,85	51,5
440	4,3	57

α phényl β pipéronylacrylate de méthyle (courbe 2).

Temps en minutes	$\text{SO}^4\text{H}^2 \frac{\text{N}}{40}$	o/o d'éther saponifié
0	8,8	12
30	7,45	25,5
90	6,4	36
180	5,3	47
270	4,6	54
330	4,3	57

On peut conclure de ces résultats comme des précédents que les éthers étudiés se classent comme suit, par ordre de vitesse de saponification décroissantes : α phényl β phénylacrylate, α phényl β pipéronylacrylate, α phényl β anisylacrylate de méthyle, les vitesses de saponification des deux derniers étant assez voisines.

ESSAIS DE MESURE DE VITESSE D'ÉTHÉRIFICATION

1^o *Préparation des acides.* — Les acides α phényl β phénylacrylique et α phényl β anisylacrylique ont été préparés par Ogliarolo (1) par la méthode de Perkin.

En 1912, Herwitt, Lewcock et Pope (2) ont préparé l'acide α phényl β anisylacrylique en condensant l'aldéhyde anisique et l'acide phénylacétique en présence de pipéridine.

Enfin Bodroux (3) a obtenu par saponification des nitriles correspondants sous l'action d'une solution de soude dans l'alcool amylique les trois acides α phényl β phényl, α phényl β anisyl, α phényl β pipéronyl acryliques.

J'aurais pu appliquer cette dernière méthode puisque j'avais préparé les nitriles, mais ayant également les éthers-sels à ma disposition, je les ai saponifiés. En traitant à

(1) OGLIAROLO, *Gazz. Chim. ital.*, 8 (1878), 429 et 9 (1879), 533.

(2) HERWITT, LEWCOCK et POPE, *J. Chem. Soc.*, 101 (1912), 606.

(3) BODROUX, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 11 (1912), 337.

l'ébullition les éthers-sels par une solution alcoolique de potasse en excès, j'ai obtenu très facilement et quantitativement les acides correspondants.

2° *Vitesses d'éthérification*. — J'ai d'abord cherché à comparer les vitesses d'éthérification dans l'alcool absolu en l'absence de catalyseur.

J'ai fait un essai dans ce sens avec les acides α phényl β phényl et α phényl β pipéronylacryliques en chauffant à 100° pendant plusieurs heures une solution N/100 de ces acides dans l'alcool méthylique absolu, distillé sur sodium. Je n'ai pu constater, après 13 heures 1/2 de chauffage, de commencement d'éthérification. Or, R. Trivedi, opérant dans les mêmes conditions a pu suivre l'éthérification des acides cinnamique, α méthylcinnamique.

J'ai alors essayé d'opérer en présence d'un catalyseur (HCl) suivant la méthode employée par Sudborough et Roberts. Malheureusement la solubilité des acides α phényl β anisylacrylique et α phényl β pipéronylacrylique dans l'alcool éthylique ou méthylique est extrêmement faible à la température ordinaire et il m'était impossible d'opérer à une concentration supérieure à N/100; l'acide chlorydrique était à la même concentration; on dosait avec de la soude N/100. L'essai que j'ai fait dans ces conditions ne m'a pas donné de résultats assez concordants pour que je puisse en tirer des conclusions.

CHAPITRE II

MESURES D'ABSORPTION

Pour effectuer les mesures d'absorption, j'ai utilisé le spectrographe pour chimistes de Zeiss. La source de rayons ultraviolets est constituée par une lampe à hydrogène, système Challengé.

Le solvant et la solution sont placés dans deux cuves superposées à fenêtres de quartz, de même longueur ; les rayons qui en sortent traversent un prisme de Hübner fixé sur le spectrographe, ce qui permet de photographier en même temps les deux spectres juxtaposés. La cuve qui contient le solvant est précédée d'un secteur tournant destiné à réduire le flux lumineux incident dans un rapport connu.

Soient :

I_0 l'intensité du rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ pénétrant dans la solution ;

I l'intensité de ce rayonnement à la sortie de la solution ;

ε le coefficient d'absorption moléculaire ;

c la concentration moléculaire de la solution exprimée en molécules-grammes par litre ;

d l'épaisseur de la solution en centimètre.

On a, par définition :

$$I = I_0 10^{-\varepsilon cd}$$

D'où :

$$\varepsilon = \frac{1}{cd} \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

Si α désigne l'angle d'ouverture du secteur tournant

$$\frac{I_0}{I} = \frac{2\pi}{\alpha}.$$

Par suite : $\varepsilon = \frac{1}{cd} \cdot \log \frac{2\pi}{\alpha}.$

Les résultats de ces mesures d'absorption sont représentés par des courbes obtenues en portant en ordonnées les loga-

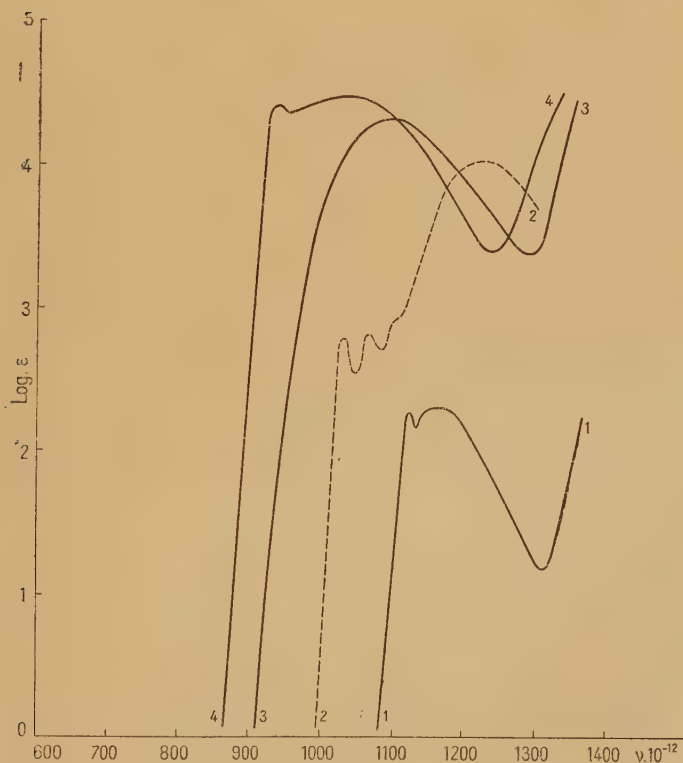


Fig. 3.

1. Ethylbenzène.
2. Styrolène.
3. Acide cinnamique; 4 stilbène.

rithmes des coefficients d'absorption moléculaire et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences.

De façon générale, les substances dont j'ai mesuré l'absorption peuvent être considérées soit comme dérivant des éthers, acides, nitriles β arylacryliques par remplacement de l'atome d'hydrogène en α vis-à-vis du groupe fonctionnel par un radical phényle soit encore comme des arylphényléthylènes substitués en α par rapport au phényle par un groupe carboxyle, éther-sel, nitrile.

L'introduction de l'un des radicaux CO^2H , CO^2R , CN , C^6H^5 au voisinage d'une fonction éthylénique provoque en même temps qu'un changement dans la forme des bandes, un effet fortement bathochrome. La figure 3 contient la courbe d'absorption du styrolène (courbe 2) de l'acide cinnamique (courbe 3) et du stilbène (courbe 4). La courbe 1 est celle de l'éthylbenzène.

Les mesures d'absorption effectuées par Mme Ramart et M. Trivedi ⁽¹⁾, par Mlle Mendès ⁽²⁾ ont mis en évidence le fait suivant : l'influence produite dans la série cinnamique au point de vue de l'absorption, par les groupes fonctionnels : acide, éther-sel, nitrile est sensiblement la même.

Or, pour les échantillons d'acides, d'éthers et de nitriles dont j'ai étudié l'absorption, j'ai constaté que cette identité ne se vérifie pas dans certains cas et que le spectre de l'acide diffère de celui de l'éther-sel ou du nitrile. Cette différence d'absorption se traduit par un déplacement des bandes de l'un des produits par rapport à celles des autres substances de la même série sans que la forme de ces bandes soit modifiée.

On doit attribuer cette différence de spectre au fait que les substances étudiées n'ont pas la même structure dans l'espace.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ Mlle MENDÈS DA COSTA, *C. R. Ac. Sc.*, 196 (1933), 1815.

Je n'ai étudié en effet pour chaque corps qu'un seul composé alors que, d'après leur constitution ils peuvent exister sous les deux formes stéréoisomères, *cis* et *trans*.

Or précisément la différence d'absorption qui se manifeste entre 2 stéréoisomères *cis* et *trans* consiste en général en un glissement vers le visible des bandes de l'un des isomères par rapport à celles de l'autre sans qu'il y ait une modification appréciable dans la forme des bandes.

Absorption des acide, éther, nitrile α phénylcinnamiques.

— Dans cette série, les mesures d'absorption montrent que, pour les échantillons que j'ai étudiés, l'acide et le nitrile possèdent d'après leurs spectres la même structure, alors que l'éther méthylique a une structure différente.

La figure 4 contient les courbes de l'acide α phénylcinnamique fondant à 169° (courbe 1) — de l'éther méthylique correspondant fondant à 77° (courbe 2) et du nitrile fondant à 86° (courbe 3).

Or la littérature chimique attribue à ces trois composés la forme *trans*. On a signalé en effet un acide α phénylcinnamique *cis* fondant à 137° , obtenu soit, en petites quantités, à côté du *trans* dans la préparation de Bakunin ⁽¹⁾ soit (Stermer et Voht) ⁽²⁾ par isomérisation du sel de sodium de l'acide *trans* sous l'action des rayons ultra-violets. Sudborough et ses collaborateurs ⁽³⁾ indiquent, comme moyen de déterminer la configuration des stéréoisomères acides *cis* et *trans*, la comparaison de la vitesse d'éthérification de ces acides et donnent la règle suivante : « Quant le substituant est en position *cis* par rapport au CO^2H , la vitesse d'éthérification est plus petite que lorsque le substituant est en position *trans* ».

Pour les acides α phénylcinnamiques, dans les mêmes conditions expérimentales, la constante d'éthérification est 0,126 pour la forme *trans* et 0,00288 pour la forme *cis*.

⁽¹⁾ BAKUNIN, *Gazz. Chim. ital.*, 27 [2], (1897), 48

⁽²⁾ STERMER et VOHT, *Ann. Chim.*, 409 (1915), 36

⁽³⁾ SUDBOROUGH et LLOYD, *J. Chem. Soc.*, 73 (1898), 81 et SUDBOROUGH et ROBERTS, *J. Chem. Soc.*, 87 (1905), 1840

L'éther méthylique obtenu dans l'éthérification de l'acide α phénylcinnamique trans fond à 77° . Dans l'éthérification de l'acide α phénylcinnamique cis, Sudborough et Lloyd obtiennent un éther semi solide qu'ils considèrent comme constitué par une huile : éther de l'acide allophénylcinnamique et un solide, éther de l'acide trans.

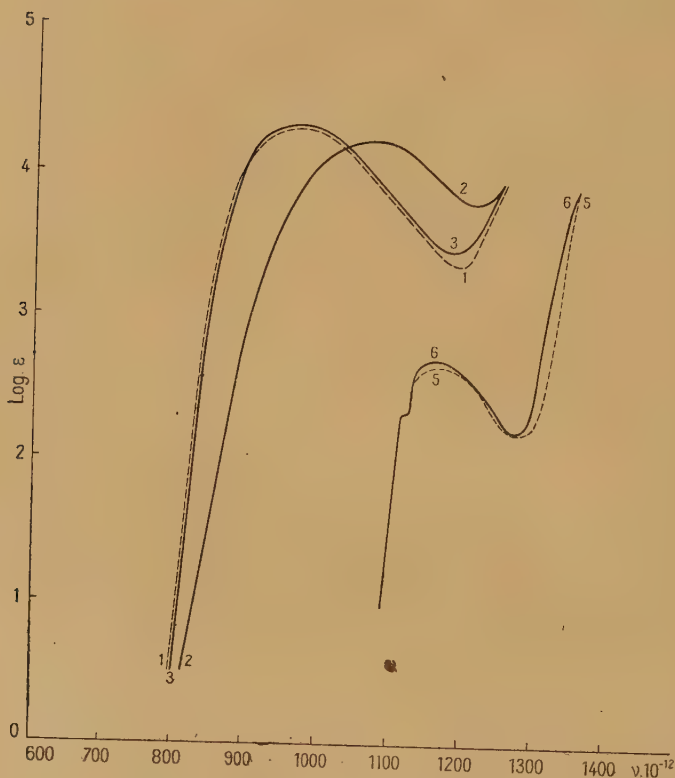


Fig. 4.

1. Acide α phénylcinnamique (f : 169°).
2. α phénylcinnamate de méthyle (f : 77°).
3. Nitrile α phénylcinnamique (f : 86°).
5. Nitrite de l'acide triphényl 1, 2, 3 butanoïque (f : 129° - 131°).
6. Nitrite de l'acide triphényl 1, 2, 3 butanoïque (f : 192°).

On ne peut, par des mesures d'absorption, déterminer la structure *cis* ou *trans* d'un composé mais, comme je l'ai exposé précédemment, les courbes d'absorption de l'acide fondant à 169° et de l'éther fondant à 77° conduisent à attribuer à ces deux composés des structures spatiales différentes, contrairement aux conclusions que je viens de rappeler.

En ce qui concerne le nitrile α phénylcinnamique fondant

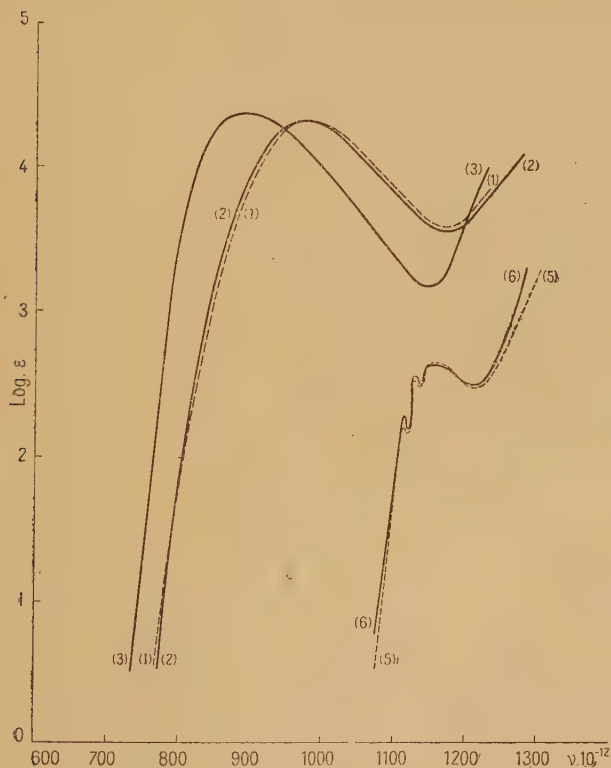


Fig. 5.

1. Acide α phényl p. méthoxycinnamique (f : 189°).
2. α phényl p. méthoxycinnamate de méthyle (f : 91°).
3. Nitrite α phényl p. méthoxycinnamique (f : 93°).
5. Acide triphényl 1, 2, 3 butanoïque (f : 152°).
6. Acide triphényl 1, 2, 3 butanoïque (f : 138°).

à 86°, on lui attribue également la structure trans et son isomérisation en composé cis sous l'action des rayons ultra-violetes a été tentée par Størmer et Voht (¹) qui ont obtenu

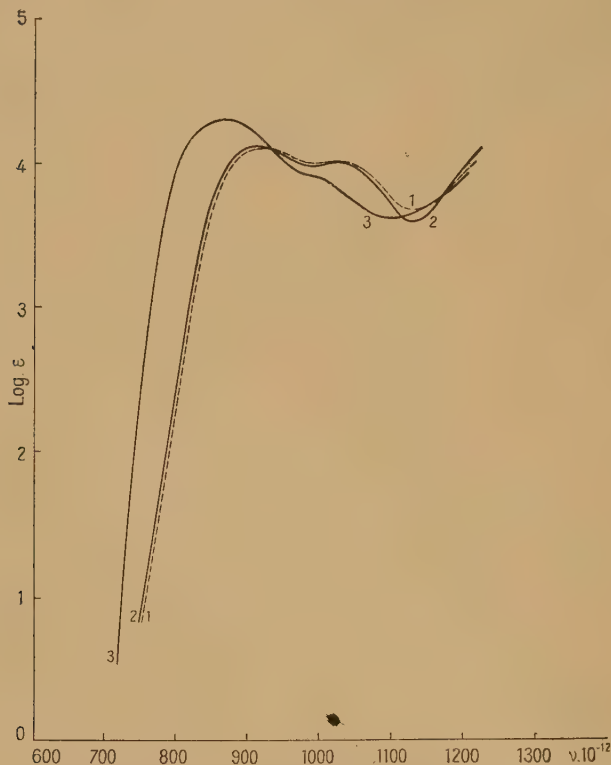


Fig. 6.

1. Acide α phényl 3, 4 méthylène dioxycinnamique (f. 233°).
2. α phényl 3-4 méthylène dioxycinnamate de méthyle (f. 106°).
3. Nitrite α phényl 3-4 méthylène dioxycinnamique (f. 122°).

une forme liquide bouillant à 213°-214°, sous 23 millimètres (la forme solide bouillant à 228°-230° sous la même pression) à laquelle ils attribuent la configuration cis.

(¹) STØRMER et VOHT, *Ann. Chem.*, 409 (1915), p. 42.

Absorption des acide, éther, nitrile α phényl p. méthoxycinnamiques. — Dans cette série, les mesures d'absorption montrent que l'acide fondant à 189° et l'éther méthylque fondant à 92° ont la même structure alors que le nitrile (fondant à 93°) a une autre configuration spatiale.

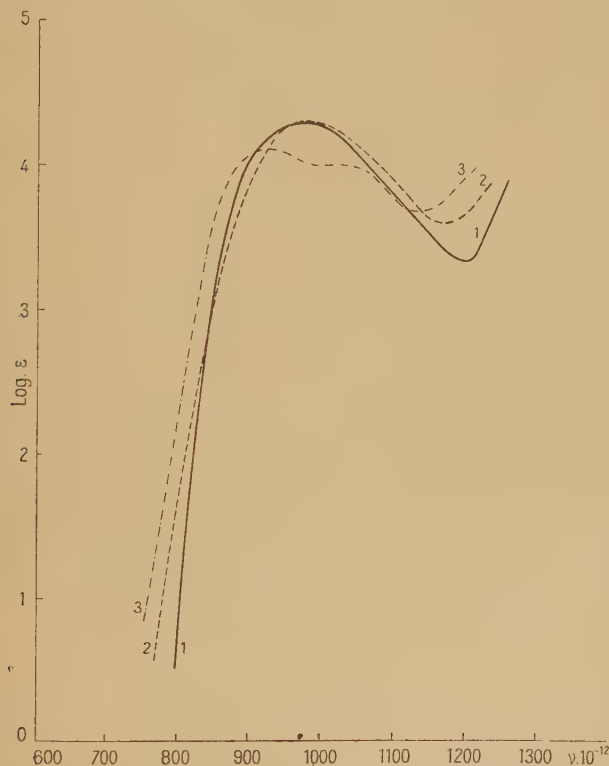


Fig. 7.

1. Acide α phénylcinnamique.
2. Acide α phényl p. méthoxycinnamique.
3. Acide α phényl 3-4 méthylène dioxycinnamique.

La figure 5 renferme les courbes de l'acide (courbe 1) de l'éther (courbe 2) et du nitrile (courbe 3).

On attribue à l'acide fondant à 189° la structure trans, la

forme *cis* fondant à 123° a été obtenue par Størmer et Prigge (1). D'après les spectres d'absorption de l'acide et du nitrile, le nitrile fondant à 93° posséderait donc la configuration *cis*.

Adsorption des acide, éther, nitrile α phényl 3-4 méthylène dioxycinnamiques. — Comme dans la série précédente, l'acide et l'éther ont la même structure dans les échantillons étudiés, structure différente de celle du nitrile.

Dans la figure 6 se trouvent tracées la courbe de l'acide fondant à 233° (courbe 1), celle de l'éther méthylique fondant à 106° (courbe 2), et celle du nitrile fondant à 122°.

Il n'a pas été fait, à ma connaissance, d'étude sur la stéoisomérisation de ces composés.

D'autre part, si l'on compare l'absorption des acides $\text{Ar}.\text{CH}=\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{CO}^2\text{H}$, éthers et nitriles correspondant dans les trois séries, en prenant soin de comparer les spectres des corps ayant la même structure, on constate que l'absorption se déplace vers le visible quand on passe des dérivés α phénylcinnamiques aux composés α phényl *p*.méthoxycinnamiques et de ceux-ci, aux composés α phénylméthylène 3-4 dioxycinnamiques, comme on peut le voir sur la figure 7 qui contient les courbes des acides α phénylcinnamique (courbe 1), α phényl *p*.méthoxycinnamique (courbe 2) et α phényl méthylène 3-4 dioxycinnamique (courbe 3).

Absorption des acides triphényl 1-2-3 butanoïques diastéréoisomères et des nitriles correspondants.

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5).\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)\text{CO}^2\text{H}$ et

$\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5).\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5).\text{CN}.$

Ces nitriles ont été obtenus, comme on le verra au chapitre suivant, par action du chlorure de benzyl-magnésium sur le nitrile α phénylcinnamique.

(1) STØRMER et PRIGGE, *Ann. Chem.*, 409 (1915), p. 30.

Les acides ont été obtenus par saponification des nitriles.

Ces substances dans lesquelles il n'existe aucune liaison éthylénique possèdent un spectre d'absorption tout à fait semblable, en ce qui regarde la position de la bande la plus proche du visible, à celui de l'éthyl-benzène, la différence d'intensité de l'absorption résultant de ce que ces corps possèdent plusieurs radicaux phényle.

Dans la figure 4, la courbe (5) correspond au nitrile fondant à 129° - 131° ; la courbe (6) au nitrile fondant à 192° .

Les courbes (5) et (6) de la figure 5 correspondent aux acides qui fondent respectivement à 152° - 153° (courbe 5) et 138° - 139° (courbe 6).

D'après les mesures d'absorption, on se trouve en présence des diastéréoisomères qu'on pouvait prévoir d'après leur formule. Mme Ramart et Mlle Biquard ⁽¹⁾ ont montré en effet que des diastéréoisomères de la série benzénique tels que les acides diphenylsucciniques et leurs éthers éthyliques ont des spectres qui ne diffèrent que par un léger déplacement dans la position de la deuxième bande principale de la courbe d'absorption, celle correspondant aux plus faibles longueurs d'onde.

⁽¹⁾ Mme RAMART et Mlle BICQUARD, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 186 et *Bull. Soc. Chim.* (4), **51** (1932) p. 586.

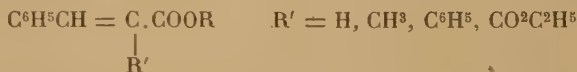
CHAPITRE III

ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS SUR LE β MÉTHYLCINNAMATE D'ÉTHYLE ET SUR LE NITRILE α PHÉNYLCINNAMIQUE

En ce qui concerne l'action des organomagnésiens mixtes sur les éthers et les nitriles $\alpha\beta$ non saturés, je rappellerai brièvement les travaux antérieurs relatifs à cette question.

1° *Ethers-sels*. — En 1905, M. Blaise ⁽¹⁾ étudia l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l' α méthylacrylate d'éthyle et sur le $\beta\beta$ diméthylacrylate d'éthyle. Il concluait que les magnésiens peuvent se fixer sur la liaison éthylénique lorsqu'il existe un groupement électronégatif en α par rapport à la double liaison.

Kohler ⁽²⁾ en 1906 reprit la question et ses travaux portèrent sur les éthers de la forme :



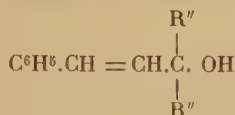
Il fit varier le dérivé magnésien et il étudia en particulier l'action de l'iodure de méthylmagnésium et celle du bromure de phénylmagnésium. Il constata que la réaction dépend et de l'éther-sel et de l'organomagnésien mixte.

Trois cas peuvent se présenter que nous pouvons résumer comme suit en faisant abstraction du mécanisme de la réaction pour n'en considérer que le résultat final.

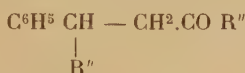
⁽¹⁾ BLAISE, *C. R. Ac. Sc.*, **141** (1905), p. 370.

⁽²⁾ KOLEHR, *Am. Ch. J.*, **33** (1905), 21, 153, 333, 568; *Am. Ch. J.*, **36** (1906), 529.

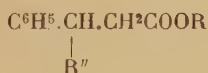
Réaction 1. — La double liaison n'est pas touchée, la fonction éther-sel réagit seule et conduit, suivant la réaction habituelle, à la formation d'un alcool tertiaire non saturé :



Réaction 2. — Il y a addition du magnésien sur la double liaison et de plus réaction sur la fonction éther-sel conduisant à la formation d'une cétone :



Réaction 3. — Le magnésien réagit sur la double liaison et la fonction éther-sel n'est pas touchée, en sorte qu'il se forme un éther-sel saturé :

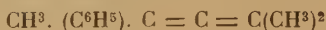


Lorsque le dérivé magnésien est l'iodure de méthylmagnésium, la seule réaction observée par Kohler est la réaction (1). Pour les autres magnésiens, en particulier pour le bromure de phénylmagnésium, la réaction (1) prédomine encore lorsque l'éther est substitué en α par un CH^3 ($\text{R}' = \text{CH}^3$) mais lorsque $\text{R}' = \text{H}$ ou C^6H_5 ou $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}_5$ les réactions (2) et (3) se produisent simultanément dans des proportions variables suivant les cas, la réaction (3) dominant en général et devenant fréquemment exclusive.

J'ai étudié l'influence d'une substitution en β dans un éther cinnamique en faisant agir quelques organomagnésiens mixtes sur le β méthyl-cinnamate d'éthyle.

L'iodure de méthylmagnésium m'a donné les mêmes résultats que ceux trouvés par Kolher dans le cas d'un dérivé non substitué en β (réaction 1) mais avec un rendement de 40 o/o.

L'alcool tertiaire n'a pas été isolé, il se déshydrate à la distillation en donnant le carbure



Dans l'action du bromure de phénylmagnésium, je n'ai observé que la réaction (2); il s'est formé la cétone saturée



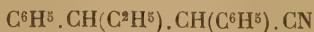
Enfin j'ai essayé de condenser le chlorure de benzylmagnésium avec le β méthylcinnamate d'éthyle mais je ne suis pas parvenue à isoler les produits de la réaction.

2° Nitriles. — Pour cette catégorie de composés non saturés possédant un groupement électro-négatif en α , Kohler ⁽¹⁾ a établi que la présence du groupement CN augmente l'activité de la double liaison et que, lorsqu'il n'y a pas d'H en α , celle-ci, dans certains cas, entre seule en jeu. Au contraire les nitriles non substitués en α , $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH} = \text{CHCN}$ et $(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{C} = \text{CHCN}$ se comportent comme des nitriles saturés mais les réactions sont incomplètes et les rendements faibles comme dans le cas de presque tous les composés non saturés ayant un H en α . Les résultats que je viens d'exposer relativement au β méthyl β phényl-acrylate d'éthyle confirment ce fait.

Je me suis donc adressée à un nitrile substitué en α , l' α phényl-cinnamonitrile, pour étudier l'action des organomagnésiens mixtes.

Kohler a fait agir sur ce nitrile, le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium.

Dans le cas du bromure d'éthylmagnésium, la réaction est celle déjà signalée, la fonction nitrile ne réagit pas du tout et on obtient uniquement le nitrile saturé



Ce composé qui renferme 2 atomes de carbone asymétriques peut présenter deux formes diastéréoisomères; le produit de la réaction est un mélange de ces deux formes.

(1) KOHLER, *Am. Chem. Journ.*, 35 (1906), 386.

Dans le cas du bromure de phénylmagnésium la réaction est complexe ; il se forme simultanément le nitrile saturé



et la cétone non saturée



J'ai fait agir, sur le nitrile α phénylcinnamique, le chlorure de benzylmagnésium. Comme dans l'action du bromure d'éthylmagnésium la double liaison réagit seule : on obtient un nitrile saturé, et le produit obtenu est un mélange de deux formes diastéréoisomères.

L'hydrolyse de ce nitrile est difficile ; elle a lieu cependant sous l'action d'une solution de soude dans l'alcool amylique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1^o Préparation du β méthylcinnamate d'éthyle $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

— Ce corps a été préparé par Schrøter et Wulfing ⁽¹⁾ en utilisant la réaction de Reformatsky : condensation de l'acétophénone et des éthers acétiques halogénés sous l'action du zinc ou du magnésium.

Le mode opératoire indiqué par Schrøter est le suivant : à la solution benzénique d'éther iodacétique (1 molécule) et d'acétophénone (1 molécule) on ajoute un peu de magnésium et on chauffe au bain-marie, la réaction s'amorce. On cesse de chauffer et on ajoute peu à peu le reste du magnésium (1 atome-gr. au total). On termine en chauffant de nouveau 3/4 d'heure.

On décompose par de l'eau glacée légèrement sulfurique. On ajoute de l'acide sulfureux pour éliminer l'iode qui colore la solution, on lave au carbonate de soude. Après avoir séché la solution benzénique et chassé le benzène, il reste une huile brune qu'on fractionne. Pendant cette distillation,

(1) SCHRØTER et WÜLFING. *Ber. d. chem. Gesells.*, 37 (1904), p. 1090.

on voit apparaître de l'eau provenant de la déshydratation de l'alcool tertiaire. Au deuxième tour de fractionnement, on sépare une huile incolore passant à 133°-135° sous 9 mm., c'est le β méthylcinnamate d'éthyle ; le rendement n'est pas indiqué.

J'ai répété cette préparation, en remplaçant l'éther ioda-cétique par l'éther bromacétique et en opérant en milieu étheré. On place dans le ballon l'éther anhydre et le magnésium et on fait tomber peu à peu le mélange de bromacétate d'éthyle et d'acétophénone. La décomposition du complexe magnésien se fait comme d'habitude, on lave à l'hyposulfite de sodium et au carbonate de sodium. La solution étherée est séchée ; on chasse l'éther et on distille le résidu.

On obtient des portions de tête constituées par de l'acide bromacétique et de l'acétophénone, puis une fraction passant à 120°-140° sous 16 mm. en même temps qu'il se sépare de l'eau. Cette portion est dissoute dans du benzène anhydre, la solution est séchée sur du sulfate de sodium, on chasse le benzène et on distille de nouveau. On obtient le β méthylcinnamate d'éthyle passant à 142°-144° sous 15 mm. Le rendement est de 20 o/o.

J'ai répété plusieurs fois cette préparation en opérant soit en milieu étheré soit en milieu benzénique ; j'ai essayé de produire la déshydratation de l'alcool tertiaire avant la distillation en faisant agir de l'acide bromhydrique sur les produits de condensation ; j'ai réalisé un essai avec agitation mécanique ; j'ai employé également l'éther iodacétique. Aucune de ces tentatives ne m'a permis d'améliorer le rendement.

2° *Action de l'iodure de méthylmagnésium sur le β méthylcinnamate d'éthyle.* — Afin de me placer dans des conditions telles que la fonction éther-sel et la fonction éthylénique puissent, le cas échéant, réagir toutes les deux, j'ai fait agir 4 molécules de dérivé magnésien sur 1 molécule d'éther-sel.

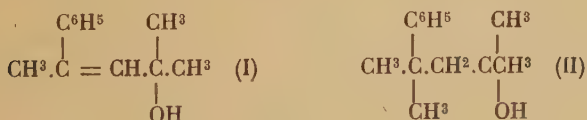
On prépare le dérivé magnésien comme d'habitude en faisant agir 37 g. 2 d'iodure de méthyle sur 6 g. 2 de tournure de magnésium au sein de l'éther anhydre. On introduit ensuite goutte à goutte 10 g. de β méthylcinnamate d'éthyle fraîchement distillé ; on opère à la température ordinaire, la réaction est modérée ; on achève en chauffant au bain-marie pendant 2 heures.

Après décomposition par de l'eau glacée chlorhydrique, on épuise le mélange à l'éther. La solution étherée, décantée, est séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther le produit est distillé. Le liquide commence à passer à 70° sous 32 mm., la température s'élève à 115° sans se fixer ; le produit recueilli est une huile mélangée d'eau. Il distille ensuite une deuxième fraction à 118-120° sous 30 mm.

Les premières fractions ont été reprises par l'éther, et la solution étherée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther le résidu redistillé passait à la même température que les deuxièmes fractions auxquelles on l'a réuni. Le produit obtenu est un liquide épais distillant à 107-108° sous 18 mm. décolorant l'eau de brome.

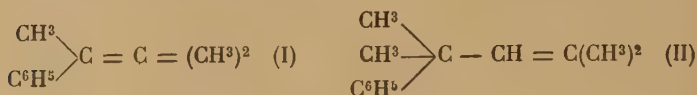
D'après l'hypothèse la plus immédiate, ce composé était vraisemblablement un carbure provenant de la déshydratation d'un alcool tertiaire qui résultait de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éther-sel.

Cet alcool tertiaire pouvait être l'un ou l'autre des composés suivants :



(I) Si la fonction éther-sel avait seule réagi, la double liaison n'étant pas touchée. (II) Si les deux fonctions étaient entrées en réaction ; la première hypothèse étant la plus probable d'après les résultats de Kohler.

L'alcool (I) par déshydratation fournissant le carbure (I).
L'alcool (II), le carbure (II).



Identification du carbure. Analyse. — Subst. 0,1805; CO₂, 0,6014; H₂O, 0,1425; Trouvé o/o : C, 90,86; H, 8,77. Calculé pour C¹²H¹⁴ : C, 91,13; H, 8,86. Calculé pour C¹³H¹⁸ : C, 89,65; H, 10,34.

D'après les résultats de l'analyse le produit obtenu serait le carbure (I). Afin de déterminer sa constitution, j'ai étudié ses produits d'oxydation. L'oxydation du carbure a été réalisée par l'anhydride chromique en solution acétique.

En calculant le poids d'anhydride chromique à raison de 2 atomes d'oxygène par double liaison (donc 4 atomes d'oxygène pour une molécule de carbure), j'ai utilisé pour 20 g. de carbure, 33 g. 7 d'anhydride chromique dissous dans de l'acide acétique.

L'oxydation se fait avec un dégagement de chaleur notable. Après refroidissement on épuise le mélange à l'éther. La solution étherée est lavée au carbonate de sodium jusqu'à réaction alcaline, puis séchée.

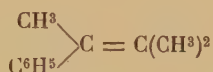
Après évaporation de l'éther, il reste un résidu à odeur de cétone. Ce résidu distillé, on obtient 2 fractions : la première fraction distillant à 120° sous 17 mm., la deuxième fraction distillant à 140-151° sous 13 mm.

J'ai identifié la première fraction comme étant de l'acétophénone : en effet, par l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur le produit, j'ai obtenu un corps cristallisé, fondant à 200°. Le point de fusion mélangé de ce corps avec la semicarbazone de l'acétophénone est 200°. La deuxième fraction n'a pas été identifiée.

Les eaux alcalines acidifiées par l'acide chlorhydrique ont présenté un trouble extrêmement léger ; après avoir épuisé

l'éther et chassé l'éther, le résidu était si faible que je n'ai pu chercher à établir sa composition.

En résumé, l'oxydation du carbure confirmant les résultats de l'analyse me conduit à donner à ce carbure la formule :



L'oxydation d'un tel carbure doit fournir de l'acétone en même temps que de l'acétophénone; le fait que l'acétone n'a pas été retrouvée dans les produits d'oxydation s'explique par la volatilité de cette substance.

Ce carbure avait été préparé par Klages ⁽¹⁾ par action du bromure de phénylmagnésium sur l'oxyde de mésityle; la température d'ébullition indiquée par cet auteur est 107°-108°/20 mm.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le β méthylcinnamate d'éthyle. — J'ai préparé le bromure de phénylmagnésium suivant la méthode habituelle et opéré la condensation en ajoutant goutte à goutte le β méthylcinnamate d'éthyle dans les proportions de 4 molécules de dérivé magnésien pour une molécule d'éther-sel. J'ai opéré sur 10 g. de β méthylcinnamate d'éthyle.

Après décomposition du complexe organomagnésien par l'eau glacée chlorhydrique, j'ai éliminé le diphenyle par entraînement à la vapeur d'eau, et saponifié le produit non entraînable de la réaction en le chauffant 2 heures au bain-marie avec de la potasse alcoolique à 10 o/o. Après avoir chassé l'alcool et repris par l'eau, j'ai épuisé le mélange à l'éther.

Dans la solution alcaline, l'addition d'acide chlorhydrique en excès n'a produit qu'un précipité très léger; le produit de la réaction ne contenait donc pas d'éthers-sels en quantité appréciable.

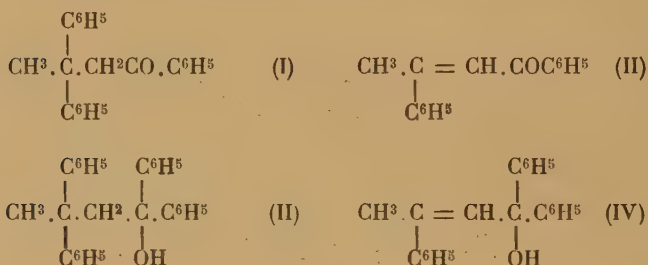
(1) KLAGES, *Ber. d. chem. Gesells.*, 37 [2] (1904), p. 2305.

La solution étherée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre a été chauffée au bain-marie pour chasser l'éther et le résidu distillé.

On obtient des portions de tête jusqu'à 150° sous 21 mm., la montée du thermomètre ne présente pas de palier.

La deuxième fraction passe à 260°-280° sous 20 mm. Le liquide recueilli est très visqueux, difficilement cristallisable. On a réussi à le faire cristalliser en le dissolvant dans l'alcool et en refroidissant la solution au moyen d'un mélange réfrigérant; les cristaux essorés et séchés fondent à 103°.

Identification du produit fondant à 103°. — Ce composé pouvait être soit une cétone (saturée ou non saturée) soit un alcool tertiaire (saturé ou non saturé) les différents corps envisagés ayant les formules respectives suivantes :



Soit encore le produit de déshydratation de l'un de ces alcools. L'analyse ayant montré que le composé obtenu n'est pas un carbure, il n'y a pas lieu de retenir cette dernière hypothèse.

Pour rechercher si le composé étudié présentait une fonction alcoolique, je l'ai fait agir en solution dans l'acétate d'amyle sur du bromure d'éthyl-magnésium préparé dans l'acétate d'amyle. J'ai opéré sur 0 g. 3 du produit à identifier et n'ai observé aucun dégagement gazeux; la substance ne renferme donc pas de groupement OH.

Les cétones pouvant se former au cours de la réaction sont les cétones de formules (I) et (II). L'analyse donne des résul-

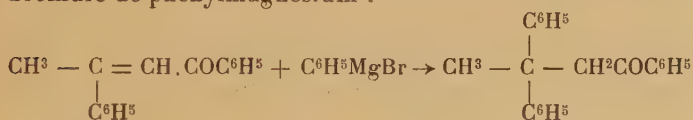
tats qui correspondent à la formule (II), celle de la $\beta\beta$ diphénylbutyrophénone.

Analyse. — Subst. 0,1690 ; CO_2 , 0,5419 ; H_2O , 0,1013. Trouvé o/o C, 87,45 ; H, 6,66. Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$; C, 88 ; H, 6,66. Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$; C, 85,71 ; H, 6,66.

La $\beta\beta$ diphénylbutyrophénone est connue : c'est un corps cristallisé fondant à 103°. Elle a été préparée par Kohler ⁽¹⁾ par action du bromure de phénylmagnésium sur la dyppone.

Pour identifier de façon certaine le composé formé j'ai donc été amenée à refaire cette synthèse.

Pour cela, j'ai préparé la dyppone et je l'ai traitée par le bromure de phénylmagnésium :



La dyppone s'obtient par condensation de 2 molécules d'acétophénone avec élimination d'eau. J'ai suivi les indications de Kokler : 50 g. d'acétophénone sont dissous dans un poids égal d'acide acétique glacial ; on sature la solution par un courant d'acide chlorhydrique à la température de l'eau courante. Après un repos de 24 heures, on chauffe le mélange dans le vide au bain-marie pendant 2 heures et on distille sous pression réduite. On obtient à la distillation, d'abord de l'acétophénone n'ayant pas réagi, puis la dyppone qui passe à 219°-221° sous 15 mm.

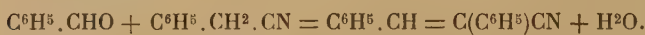
J'ai traité 10 g. de dyppone ainsi préparée par du bromure de phénylmagnésium et obtenu la $\beta\beta$ diphénylbutyrophénone qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 103°.

Le point de fusion du mélange de cette cétone avec le produit formé dans l'action du bromure de phénylmagnésium sur le β méthylcinnamate d'éthyle étant le même que celui des deux corps pris séparément, ce produit est donc bien la $\beta\beta$ diphénylbutyrophénone.

(1) KOHLER, *Ann. Chem. Journ.*, 31 (1904), p. 642.

*Action du chlorure de benzylmagnésium
sur le nitrite α phénylcinnamique.*

1° *Préparation du nitrile α phénylcinnamique.* — J'ai utilisé la préparation indiquée par Frost (1) : condensation de l'aldéhyde benzoïque et du cyanure de benzyle par l'éthylate de sodium.



Dans un mélange équimoléculaire d'aldéhyde et de nitrile fraîchement distillés, on fait tomber goutte à goutte en agitant une solution d'éthylate de sodium à 20 o/o (environ 50 cm³ par molécule). Le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline blanche. On essore, lave à l'eau distillée d'abord, puis à l'alcool pour enlever le cyanure de benzyle et l'aldéhyde qui n'auraient pas réagi. On fait recristalliser le nitrile obtenu dans l'alcool bouillant. Le rendement est presque quantitatif (97 o/o).

Je signale en passant que j'ai préparé par la même méthode les nitriles α phénylparaméthoxycinnamique et α phényl 3-4 méthylène dioxycinnamique à partir de l'aldéhyde anisique et du pipéronal et obtenu dans les deux cas un excellent rendement. Ces nitriles ont été préparés en vue de comparer leurs spectres d'absorption avec celui du nitrile α phénylcinnamique.

2° *Action du chlorure de benzylmagnésium sur le nitrile α phénylcinnamique.* — J'ai fait agir 1 molécule 1/4 de dérivé magnésien sur 1 molécule de nitrile. Je décrirai deux des opérations que j'ai effectuées, les résultats obtenus dans la première différant quelque peu de ceux que j'ai obtenus dans les suivantes.

Dans une première préparation j'ai employé 51 g. de nitrile. Le chlorure de benzylmagnésium ayant été préparé

(1) FROST, *Ann. Chem.*, 250, p. 157.

suivant la technique habituelle, j'ai ajouté, par portions, le nitrile pulvérisé dans la solution éthérée bouillante du dérivé magnésien. La réaction est assez vive; à chaque addition de nitrile on voit apparaître une coloration marron qui, au début, disparaît par agitation et qui persiste après addition d'une trentaine de grammes de nitrile. La réaction est achevée en chauffant 2 à 3 heures au bain-marie.

On décompose par de l'eau glacée chlorhydrique : il apparaît un précipité blanc cristallin; on épuise le mélange à l'éther. Le précipité signalé se montre si peu soluble dans l'éther que j'ai renoncé à le dissoudre entièrement et l'ai essoré.

Les cristaux essorés fondent à 190° - 192° . Ils sont presque insolubles dans l'éther, très solubles à chaud dans le benzène. La solution benzénique laisse déposer de beaux cristaux en aiguilles dont le point de fusion est 192° . Rendement 17 o/o.

La solution éthérée décantée, séchée sur du sulfate de sodium anhydre, laisse après évaporation de l'éther, un résidu jaune qui cristallise en partie par refroidissement. Ce résidu, essoré, m'a donc donné des cristaux et une huile.

Par cristallisation fractionnées dans l'alcool, on a pu séparer de la portion cristallisée une petite quantité du corps fondant à 192° , on n'a pas réussi à extraire du résidu un corps ayant un point de fusion net.

L'huile a été distillée sous pression réduite (15 à 12 mm.). Les premières portions distillant de 145° à 185° cristallisent par refroidissement le point de fusion est 52° c'est du dibenzyle.

Les deuxièmes portions passant de 190° à 240° sont assez colorées; elles se prennent en masse par refroidissement. On peut en isoler un corps fondant à 84° , c'est le nitrile α phénylcinnamique récupéré.

Les troisièmes portions qui distillent entre 240° et 260° sont très colorées et se prennent également en masse; on

peut en extraire par cristallisation dans l'alcool des cristaux fondant à 120°-125°.

Identification du corps fondant à 192°. — Ce corps soumis à l'analyse a donné des résultats qui correspondent à la formule du triphényl 2-3-4 butyronitrile :



Analyse. — Subst. 0,1632; CO₂, 0,5280; H₂O, 0,1007, Trouvé o/o : C, 88,23; H, 6,85. Calculé pour C²²H¹⁹N : C, 88,9; H, 6,4.

Dosage de l'azote (méthode de Dumas). — Subst. 0,1845; V = 6 cm³, 7 à 17°; P = 764 (t. = 21°). Trouvé o/o : N, 4,2. Calculé pour C²²H¹⁹N : N, 4,7.

2^e Opération. — J'ai effectué la même réaction sur 75 g. de nitrile α phénylcinnamique, dans les mêmes conditions que précédemment et cependant je n'ai pas retrouvé dans les produits de condensation de composé fondant à 192°. Il s'est formé un produit (50 g.) très peu soluble dans l'éther mais qui malgré des essais répétés de cristallisation fractionnée dans différents solvants ne fournit qu'une substance fondant aux environs de 125°.

La distillation ne permet pas davantage d'opérer un fractionnement; le corps passe à 210°-214° sous une pression inférieure à 1 mm.

Quant à la partie soluble dans l'éther (65 g.) elle a été distillée et on a séparé les fractions suivantes :

(1) 8 g. passant à 102° sous 15 mm.

(2) 12 g. 7 passant à 118°-200° sous 15 mm.

(3) 32 g. 7 passant à 245°-255° sous 15 mm. palier à 245°-248°.

Ces trois fractions cristallisent. La fraction (1) est du dibenzyle. La fraction (2) recristallisée dans l'alcool fond à 82°; par la forme des cristaux et le point de fusion mélangé je l'ai identifiée avec le nitrile α phénylcinnamique. La fraction (3) fournit des cristaux qui fondent à 125°-128°, après deux cristallisations. Le résidu de cristallisation fond vers 70°; il renferme très probablement un mélange de

nitrile α phénylcinnamique et du produit de condensation ; examiné au microscope on voit, en effet, côte à côte des aiguilles semblables aux cristaux fondant à 125° - 128° et des lamelles semblables aux cristaux du nitrile α phénylcinnamique. Par écrasement de ces deux sortes de cristaux il apparaît des gouttelettes huileuses.

La partie principale de cette fraction (3) est identique à la portion insoluble dans l'éther comme en atteste le point de fusion mélangé.

En résumé, dans cette deuxième opération, le produit de condensation (rendement 70 o/o) est un corps cristallisé en aiguilles dont le point de fusion s'étale sur 2° ou 3° et qui, au cours de cristallisations répétées, a varié de 123° à 131° sans qu'il y ait élévation systématique du point de fusion.

J'ai pensé être en présence d'un mélange de diastéréoisomères, le nitrile $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH(C^6H^5) \cdot CH(C^6H^5) \cdot CN$ présentant 2 carbones asymétriques peut en effet avoir 2 formes racémiques, le composé fondant à 192° représentant l'une de ces formes ; celui fondant à 129° - 131° l'autre, mélangée d'une petite quantité de la première.

Analyse du composé fondant à 129° - 131° Subst. 0,1510 ; CO_2 , 0,4948 ; H_2O , 0,0825. Trouvé o/o : C, 89,3 ; H, 6,07. Calculé pour $C^{22}H^{19}N$: C, 88,9 ; H, 6,4.

Dosage de l'azote (Kjeldhal). — Subst. 0,4050 Nombre de centimètre cube $SO_4H^2N/10$ saturés par NH_3 , 13,9. Trouvé o/o : N, 4,80. Calculé pour $C^{22}H^{19}N$: N, 4,7.

Dans la première opération seule, comme nous l'avons vu, j'ai pu isoler un des racémiques, fondant à 192° qui s'était formé en quantité prépondérante pour une raison qui m'échappe puisque j'ai opéré exactement dans les mêmes conditions.

Hydrolyse. — J'ai pensé pouvoir séparer plus facilement les acides isomères correspondant au mélange des nitriles et j'ai saponifié le nitrile fondant à 129° - 131° .

L'hydrolyse est lente cependant elle se fait bien (rende-

ment 63 o/o) avec une solution de soude dans l'alcool amylique en chauffant au bain de sable pendant 3 à 4 heures.

Les acides isomères obtenus ont pu être séparés par cristallisation fractionnée dans l'alcool.

Le moins soluble cristallise en aiguilles blanches et ces cristaux renferment du solvant; ils subissent une fusion instantanée, accompagnée d'un bouillonnement et suivie d'une resolidification immédiate à partir de 112° . Par chauffage lent, la fusion se fait vers 138° . Le solide obtenu après avoir été séché à l'étuve pendant plusieurs heures fond nettement à 138° .

Le 2^e isomère est plus soluble dans l'alcool; il se sépare dans les eaux-mères en cristaux transparents très différents des premiers; il cristallise sans solvant; son point de fusion est 152° - 153° .

Micro-analyses. — 1^o Acide fondant à 138° . Subst. : 3,368; H₂O, 1,88; CO₂, 10,32. Trouvé o/o : C, 83,57; H, 6,25. Calculé pour C²²H²⁰O² : C, 83,54; H, 6,32.

2^o Acide fondant à 152° : Subst. : 4,699 : H₂O, 2,655; CO₂, 14,31. Trouvé o/o : C, 83,06; H, 6,31. Calculé pour C²²H²⁰O² : C, 83,54; H, 6,32.

CONCLUSION

Dans le présent travail, j'ai comparé les vitesses de saponification des éthers méthyliques des acides α phényl β phénylacrylique, α phényl β anisylacrylique et α phényl β pipéronylacrylique et les vitesses d'éthérification de ces acides en vue d'étudier l'influence de différents radicaux placés au voisinage d'un groupement fonctionnel sur les propriétés de ce groupement.

J'ai constaté que l'influence retardatrice notable exercée par la double liaison; s'accroît quand on remplace en β le radical phényle par un radical pipéronyle et plus encore par un radical anisyle.

J'ai comparé dans le même but les spectres d'absorption dans l'U. V. moyen de ces composés. On constate que l'absorption se déplace vers le visible quand on passe des dérivés α phényl β phénylacryliques, aux composés α phényl β anisylacryliques et de ceux-ci aux composés α phényl β pipéronylacryliques.

La comparaison de ces spectres dans une même série, m'a permis de plus de constater que, pour les échantillons étudiés, soit l'éther-sel, soit le nitrile n'avait pas la même configuration spatiale que l'acide, la différence d'absorption correspondant à celle que présentent en général des isomères cis-trans.

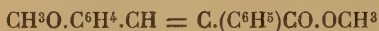
Enfin, dans le but d'étudier l'influence des substitutions, en α ou en β par rapport à la double liaison, dans l'action des organomagnésiens sur des composés non saturés, j'ai fait agir l'iodure de méthyl-magnésium et le bromure de phényl-magnésium sur le β méthylcinnamate d'éthyle. J'ai

obtenu dans le 1^{er} cas un carbure diéthylénique produit par la déshydratation de l'alcool tertiaire non saturé résultant de la condensation, et dans le 2^e cas, une cétone saturée.

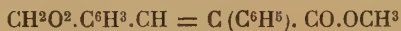
Sur le nitrile α phénylcinnamique, j'ai fait agir le chlorure de benzyl-magnésium qui m'a donné le nitrile saturé correspondant, le produit formé étant un mélange de 2 formes diastéréoisomères. Par hydrolyse de ce nitrile, j'ai obtenu les acides diastéréoisomères et je les ai séparés.

La plupart des substances étudiées au cours de ce travail étaient connues, cependant j'ai préparé les composés suivants qui, à ma connaissance, n'avaient pas encore été signalés :

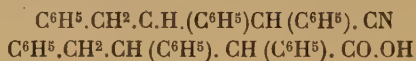
α phényl p. méthoxycinnamate de méthyle



α phényl méthylène 3-4 dioxycinnamate de méthyle



Nitriles et acides triphényl 1-2-3 butanoïques sous deux formes diastéréoisomères :



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Hydrogène lourd.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 mars 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

